

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JUIN 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
[www.inpi.fr](http://www.inpi.fr)



26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

REMISE DES PIÈCES DATE <b>11 JUIN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0307007</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>11 JUIN 2003</b>		Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire DB 540 W / 260899 <input checked="" type="checkbox"/> <b>NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> L'AIR LIQUIDE, SA Direction de la Propriété Intellectuelle 75, quai d'Orsay 75321 PARIS CEDEX 07	
Vos références pour ce dossier (facultatif) S.6095 OP/MM			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/>	Date
		N°	Date
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b> PURIFICATION D'UN MELANGE H2/CO PAR CATALYSE DES IMPURETES			
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5 DEMANDEUR</b>		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'Air Liquide, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme	
N° SIREN		5 . 5 . 2 . 0 . 9 . 6 . 2 . 8 . 1	
Code APE-NAF		2 . 4 . 1 . A	
Adresse	Rue	75, quai d'Orsay	
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07
Pays		FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		01 40 62 54 49	
N° de télécopie (facultatif)		01 40 62 56 95	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE <b>11 JUIN 2003</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0307007</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		S.6095 OP/MM	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		PITTIS	
Prénom		Olivier	
Cabinet ou Société		L'AIR LIQUIDE S.A.	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		PG 10568	
Adresse	Rue	75, quai d'Orsay	
	Code postal et ville	75321	PARIS CEDEX 07
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 40 62 54 49	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 40 62 56 95	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence) :</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) PITTIS Olivier		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> M. MARTIN	

5

10

15 L'invention porte sur un procédé de purification de mélanges gazeux contenant principalement de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, couramment appelés mélanges  $H_2/CO$ , et contenant éventuellement du méthane ( $CH_4$ ), lesquels sont éventuellement pollués par diverses impuretés à éliminer, en particulier de l'oxygène et/ou des hydrocarbures insaturés et/ou des  $NO_x$ .

20 Les mélanges gazeux  $H_2/CO$  peuvent être obtenus de plusieurs manières, notamment :

- par reformage à la vapeur ou au  $CO_2$ , par oxydation partielle,
- par des procédés mixtes, tel que le procédé ATR (Auto Thermal Reforming = reformage auto-thermique) qui est une combinaison du reformage à la vapeur et de
- 25 l'oxydation partielle, à partir de gaz, tels que le méthane ou l'éthane, ou
- par gazéification du charbon ou récupérés comme gaz résiduaux en aval d'unités de fabrication d'acétylène.

La proportion de  $CO$  dans ces mélanges  $H_2/CO$  varie selon les conditions opératoires typiquement entre environ 5 et 50 % en volume. De plus, outre l'hydrogène et le  $CO$ , les

30 composés  $CH_4$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$  font souvent partie du mélange et ce, en proportions variables.

Actuellement, il existe plusieurs possibilités permettant de valoriser les mélanges  $H_2/CO$ , à savoir notamment en fabriquant :

- de l'hydrogène pur qui a de multiples applications,
  - du CO pur qui intervient notamment dans la synthèse de l'acide acétique et du
  - 5 phosgène qui est un intermédiaire de réaction dans la fabrication des polycarbonates, ou
  - de l'oxo-gaz qui est un mélange  $H_2/CO$  purifié enrichi en CO (> 45 % en volume)
- utilisable dans la synthèse du butanol par exemple.

La réactivité des mélanges  $H_2/CO$  est bien connue.

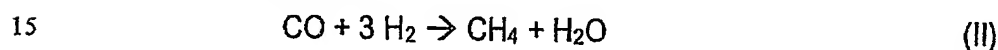
Ainsi, la synthèse de Fisher-Tropsch est utilisée depuis des années pour obtenir des

10 hydrocarbures selon le mécanisme réactionnel (I) suivant :



Une variante porte sur la formation de méthane, dite méthanation, comme décrit par G. A. Mills et col, Catalysis Review, vol. 8, N° 2, 1973, p. 159 à 210, se traduisant par la

réaction (II) suivante :



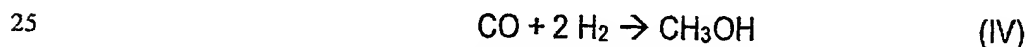
Par ailleurs, le monoxyde de carbone peut aussi se décomposer suivant la réaction (III) de Boudouard suivante :



De façon générale, de nombreux métaux peuvent servir à catalyser la formation

20 d'hydrocarbures à partir de CO et  $H_2$ . On peut citer par exemple les métaux suivants : Ru, Ir, Rh, Ni, Co, Os, Pt, Fe, Mo, Pd ou Ag, comme expliqué par F. Fisher, H. Tropsch et P. Diltthey, Brennst.-Chem, vol. 6, 1925, p. 265.

La réaction de formation du méthanol est aussi réalisée sur de nombreux métaux, dont le cuivre :



En outre, on peut aussi être amené à purifier les mélanges  $H_2/CO$  pour les besoins de leur utilisation aval, grâce à des réactions spécifiques qui peuvent être réalisées au moyen de catalyseurs spécifiques de telle ou telle impureté.

Parmi les impuretés les plus courantes à éliminer se trouvent  $O_2$ , les  $NO_x$  et les

30 hydrocarbures insaturés, particulièrement l'éthylène.

On rencontre aussi dans les mélanges  $H_2/CO$  des poisons de catalyseurs, tels le mercure (Hg), l'arsenic ( $AsH_3$ ), le soufre ( $H_2S$ , thiols, thio-éthers), les composés halogénés (HBr, HCl, halogénures organiques), le fer carbonyles  $Fe(CO)_5$  et le nickel carbonyle  $Ni(CO)_4$ , qu'il est aussi souhaitable d'éliminer.

5 D'autres poisons de catalyseur peuvent aussi être rencontrés, tels que l'antimoine, étain, bismuth, sélénium, tellure et germanium, dont la présence est fonction de la matière première carbonée utilisée.

De façon générale, l'élimination d'impuretés d'un gaz peut être réalisée par adsorption, par catalyse ou par tout traitement chimique approprié.

10 Ainsi, les impuretés  $H_2O$  et  $CO_2$  peuvent être éliminés d'un flux gazeux sur des adsorbants, tels que l'alumine activée ou la zéolithe, alors que les impuretés de type  $O_2$  peuvent être réduites sous forme d'eau et les éthyléniques peuvent être hydrogénés en alcanes.

De même, les composés halogénés, le mercure ou le soufre présents dans un gaz  
15 peuvent être éliminés par adsorption sur des adsorbants spécifiques, par exemple des charbons actifs traités chimiquement.

En outre, certains composés, comme par exemple les halogénures organiques, peuvent être décomposés en composés organiques et en composés minéraux halogénés, ceci en vue de faciliter leur élimination subséquente par adsorption, catalyse ou autre.

20 En pratique, l'ordre d'élimination des polluants présents dans un gaz a de l'importance.

Ainsi, on comprend aisément que les "poisons" de catalyseurs doivent être éliminés en amont du ou des catalyseurs qu'ils sont susceptibles de dénaturer.

De même, certains produits résultants de réactions catalytiques doivent être éliminés  
25 en aval, en particulier par adsorption. C'est le cas par exemple des composés  $H_2O$  et  $CO_2$  issus de réactions catalytiques effectuées en présence de  $O_2$  ou des produits issus des réactions d'hydrogénolyse des halogénures organiques (HCl, HBr) qui doivent être adsorbés avant d'arriver sur le catalyseur d'hydrogénation pour lequel ils constituent un poison.

De même, sur une zéolithe, l'adsorption de l'eau doit être effectuée avant celle du  
30  $CO_2$  car l'eau est un poison pour cet adsorbant.

L'adsorption et la catalyse peuvent aussi opérées de manière alternative ou simultanée. Par exemple, l'éthylène peut être converti catalytiquement en éthane ou être adsorbé sur un adsorbant zéolitique, ou les deux conjointement.

En résumé, un problème récurrent qui se pose, au plan industriel, est de mettre le gaz à purifier en contact avec une série de produits adsorbants ou catalytiques, dans un ordre précis et tel que les poisons d'un produit seront éliminés en amont de celui-ci, sachant que les réactions ayant lieu en amont peuvent générer elles-mêmes d'autres poisons non contenus dans le gaz à traiter.

Par ailleurs, les réactions catalytiques servant à éliminer les impuretés ne doivent pas conduire à faire réagir le mélange gazeux  $H_2/CO$  à purifier. Il en va de même pour les adsorbants utilisés, en particulier pendant leur régénération à température haute.

Ainsi, les catalyseurs d'hydrogénation de l'éthylène qui sont communément à base de platine déposé sur alumine conduisent à une réaction de Fisher-Tropsch (réaction (I) ci-avant), avec formation d'hydrocarbures, notamment d'éthylène qui peut se retrouver plus concentrée en sortie de réaction qu'à l'entrée, c'est-à-dire dans le gaz avant réaction.

De même, certains catalyseurs d'oxydation conduisent à la formation de méthanol qu'il faudra alors éliminer en aval du lit catalytique.

En d'autres termes, ces réactions supplémentaires ont pour conséquence de générer des produits de réaction additionnels, non présents dans le gaz de départ à purifier, qui doivent être éliminés par adsorption en aval et ce, en plus des polluants quasi-inévitables qui se trouvent dans le gaz de départ.

Par ailleurs, certains adsorbants travaillent à charge perdue, c'est-à-dire sans régénération, alors que d'autres peuvent être régénérés en cycle TSA (Temperature Swing Adsorption = adsorption avec variation de température).

Or, pendant l'étape de régénération d'un procédé TSA, le gaz de régénération peut contenir lui aussi des composés susceptibles de réagir chimiquement sous l'influence de la température et du pouvoir catalytique de l'adsorbant (réaction (I) de Fisher-Tropsch et réaction (III) de Boudouard sus-décrites).

Toutefois, l'élimination de certains poisons de catalyseurs est souvent mal contrôlée au plan industriel et certains composés halogénés légers sont mal arrêtés sur les adsorbants

classiques, ce qui oblige à des dimensionnements considérables des lits pour tenter de pallier à ces problèmes, rendant par, là même, le procédé économiquement peu viable.

De façon générale, le problème qui se pose au plan industriel relève à la fois du nombre et de la nature des opérations d'adsorption et de catalyse à opérer, mais aussi et surtout du choix de l'ordre particulier de parcours du flux  $H_2/CO$  à purifier et ce, de manière à pouvoir produire et récupérer un flux de  $H_2/CO$  débarrassé de la plupart des impuretés qu'il contient, tout en évitant des réactions non désirées des composés  $H_2$  et  $CO$ , notamment lors de la ou des étapes de catalyse servant à éliminer les impuretés contenues dans le mélange  $H_2/CO$  ou de la ou des étapes de régénération des adsorbants fonctionnant suivant le principe du TSA, tout en évitant ou minimisant la formation d'espèces chimiques supplémentaires non présentes dans le gaz d'alimentation de départ.

De là, le but premier de l'invention est d'améliorer les procédés de purification de mélanges  $H_2/CO$  de l'art antérieur en proposant un procédé efficace destiné à purifier un mélange  $H_2/CO$  des impuretés oxygène et hydrocarbures insaturés qu'il contient, en évitant ou minimisant les réactions de type Fisher-Tropsch, Boudouard, formation de méthanol,... de sorte d'éviter ou minimiser la transformation ou conversion de  $H_2$  et  $CO$  en composés indésirables, néfastes ou difficiles à éliminer, tel que le méthanol par exemple, c'est-à-dire de composés susceptibles de dégrader les adsorbants ou catalyseurs situés en aval ou susceptible de poser des problèmes ultérieurs lors de l'utilisation du mélange  $H_2/CO$ .

La solution de l'invention est alors un procédé de purification d'un flux de gaz contenant au moins de l'hydrogène ( $H_2$ ), du monoxyde de carbone ( $CO$ ) et au moins une impureté choisie parmi l'oxygène ( $O_2$ ) et les hydrocarbures insaturés, dans lequel :

(a) on met en contact le flux gazeux avec un premier lit de catalyse comprenant au moins un catalyseur contenant du cuivre pour convertir, à une température comprise entre  $100^\circ C$  et  $200^\circ C$  et à une pression d'au moins 10 bars, au moins une partie de l'oxygène et/ou au moins un hydrocarbure insaturé présent dans le flux de gaz en un ou plusieurs produits de catalyse.

La gamme de température de fonctionnement du réacteur est très importante dans la solution de l'invention car elle est le résultat d'un compromis entre la bonne conversion de



l'oxygène et du ou des hydrocarbures insaturés présents, et la formation limitée de produits secondaires, tels que méthanol et/ou hydrocarbures.

Les produits de catalyse sont, d'une part, des hydrocarbures saturés, en particulier des alcanes et, d'autre part, de l'eau et/ou du CO<sub>2</sub>.

5 Selon le cas, le procédé de l'invention peut comprendre l'une ou plusieurs des caractéristiques techniques suivantes :

- le flux de gaz contient au moins de l'hydrogène (H<sub>2</sub>), du monoxyde de carbone (CO) et du méthane (CH<sub>4</sub>).

- la température est comprise entre 120°C et 180°C.

10 - la pression comprise entre 10 et 80 bars, de préférence de l'ordre de 20 à 50 bars.

- la vitesse volumique horaire (i.e. *Gas Hourly Space Velocity*) est comprise entre 1000 et 10 000 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>, de préférence entre 2000 et 6000 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>.

- le flux gazeux contient, en outre, un ou plusieurs composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chloré, et (b) on met en contact le flux gazeux avec un  
15 deuxième lit de catalyse pour convertir au moins une partie des composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chlorés en composés organiques et en composés minéraux polaires, et (c) on met en contact le flux gazeux avec un troisième lit d'adsorption pour adsorber au moins une partie des composés minéraux produits à l'étape (b). Les composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-chloré sont par exemple des composés du type  
20 CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>NHCH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SH, CH<sub>3</sub>SCH<sub>3</sub>... Par ailleurs, les composés organiques saturés produits à l'étape (b) sont par exemples des alcanes, alors que les composés minéraux polaires produits sont des composés du type HCl, HBr, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>...

- le flux gazeux contient, en outre, des impuretés HCN et/ou au moins un composé  
25 d'un élément choisi dans le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium, et (d) on met en contact ledit flux gazeux avec un premier lit d'adsorption pour adsorber au moins une partie des impuretés HCN et/ou ledit composé d'un élément choisi dans le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium. Ce lit pourra être la succession de plusieurs  
30 produits différents. De préférence, ce lit est placé en amont du ou des lits de catalyse 12 et/ou des lits 10 et 11 afin de le ou les protéger (voir figure 1).

5 - le flux gazeux contient, en outre, au moins un oxyde d'azote (NOx), et (f) on met en contact ledit flux gazeux avec un troisième lit de catalyse pour convertir au moins un oxyde d'azote présent dans le flux de gaz, notamment en NH<sub>3</sub> qui sera arrêté en aval.

10  $\text{N}_2\text{O} + 4 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (en présence de  $\text{H}_2$ )

15 - à l'étape (d), le premier lit d'adsorption contient au moins un matériau choisi parmi les charbons actifs imprégnés ou non, les alumines activées, imprégnées ou non, et leurs combinaisons ou mélanges, de préférence un charbon actif chargé en iodure de potassium et/ou au sulfure de sodium et/ou au soufre élémentaire.

- à l'étape (c), le troisième lit d'adsorption contient au moins une alumine activée ou un charbon actif.

- à l'étape (f), le lit de catalyse comprend au moins un catalyseur choisi parmi les catalyseurs à base de cuivre ou d'un métal de transition de la troisième série, de préférence le platine ou le palladium, déposé sur un support.

30 - de façon alternative, à l'étape (a), on utilise un lit de catalyse pour convertir au moins une partie de l'oxygène présent dans le flux de gaz et un lit additionnel de catalyse pour convertir au moins un hydrocarbure insaturé présent dans le flux de gaz, lesdits lits de

catalyse étant distincts l'un de l'autre et placés dans un ordre quelconque et peuvent fonctionner à des températures différentes.

- il comporte une étape durant laquelle on récupère un flux gazeux contenant essentiellement de l'hydrogène ( $H_2$ ) et du monoxyde de carbone (CO), la proportion en hydrogène additionnée à la proportion en monoxyde de carbone dans ledit mélange gazeux produit étant supérieur à 70 % de préférence d'au moins 80% en vol.

- le premier lit d'adsorption de l'étape (d) est formé de deux couches d'adsorption contenant chacune au moins un adsorbant distinct de celui de l'autre couche.

- le flux gazeux est soumis à au moins une étape de compression durant laquelle on utilise la chaleur de compression pour réchauffer le flux à purifier, ce qui conduit à diminuer les dimensions du réchauffeur situé en entrée de catalyse.

- le flux gazeux issu de l'une ou l'autre des étapes (a) ou (f) est mis en contact avec un quatrième lit d'adsorption pour éliminer  $H_2O$  et/ou  $CO_2$ , et/ou subir une étape de lavage pour éliminer le  $CO_2$  qui s'y trouve, en particulier un lavage aux amines. En fait, le but de cette étape supplémentaire est d'éliminer  $H_2O$  et/ou  $CO_2$  ou les autres composés qui ont pu se former par catalyse ou qui étaient présents dans le gaz initial d'alimentation, par exemple le méthanol,  $NH_3$ , les hydrocarbures à trois atomes de carbone ou plus dans leur chaîne hydrocarbonée (appelés ci-après "C3+"). Le lit d'adsorption contient préférentiellement au moins une alumine activée ou une zéolite. Les étapes d'adsorption sont mises en œuvre selon un cycle de procédé TSA avec température de régénération inférieure ou égale à  $250^{\circ}C$ .

- les catalyseurs utilisés dans le cadre de l'invention peuvent avoir des tailles ou compositions identiques ou différentes, par exemple des tailles allant de 0.25 à 1 cm.

- les étapes (a) et (f) sont distinctes ou confondues. On entend qu'une étape "distincte" d'une autre "étape, dès lors qu'on utilise un type de catalyseur différent et/ou une température de fonctionnement du réacteur différente, donc un réacteur différent et/ou une pression différente

- le flux gazeux est soumis à au moins une étape de compression en amont de l'étape (a) et dans laquelle la ou partie de la chaleur générée par la compression du flux est utilisée pour atteindre la température souhaitée dans le ou les réacteurs situés en aval. Un

appoint en chaleur obtenu au moyen d'un échangeur de chaleur servant à la récupération de chaleur et/ou d'un réchauffeur électrique peut être nécessaire dans certains cas.

L'invention va être mieux comprise grâce à la description qui va suivre faite en références aux Figures 1 et 2 illustratives annexées qui représentent des schémas de  
5 fonctionnement d'exemples de mise en œuvre industrielle du procédé de l'invention.

Sur la Figure 1, une source 1 de gaz alimente un premier réacteur 2 d'adsorption en un mélange gazeux  $H_2/CO$  à purifier, ledit gaz d'alimentation étant environ à une pression de 20 bars et à une température de  $35^\circ C$ .

Le gaz à purifier passe successivement dans un premier réacteur 2 puis dans un  
10 deuxième réacteur 8 où il est débarrassé de tout ou partie des impuretés qu'il contient, en particulier des impuretés oxygène et/ou hydrocarbures insaturés.

Le premier réacteur 2 d'adsorption comprend un premier lit d'adsorption formé de deux couches d'adsorption 3, 4 successives, à savoir :

- une première couche 3 d'adsorption contenant un adsorbant permettant d'éliminer  
15 les impuretés  $HCl$  et  $HBr$  contenues dans le gaz d'alimentation, et
- une deuxième couche d'adsorption 4 contenant un adsorbant permettant d'éliminer les impuretés  $AsH_3$ ,  $H_2S$  et  $Hg$  contenues dans le gaz d'alimentation.

Le gaz pré-purifié dans le premier réacteur 2 est convoyé ensuite jusqu'à une unité de compression 5 où il est comprimé à une pression de 47 bars ; la température du gaz  
20 augmentant également du fait de la compression jusqu'à environ  $85^\circ C$ .

Le gaz ainsi comprimé (en 5) est soumis à une première étape de réchauffage au moyen d'un (ou plusieurs) échangeur de chaleur 6 dans lequel a lieu un échange de chaleur à contre-courant avec le gaz purifié, comme expliqué ci-après.

Le gaz sortant de l'échangeur de chaleur 6 est acheminé jusqu'à une unité de  
25 réchauffage électrique 7 où il subit une deuxième étape de réchauffage, sa température étant portée ou ajustée entre  $120$  et  $180^\circ C$ .

Le gaz pré-purifié sortant du réchauffeur électrique 7 alimente ensuite un second réacteur 8 de traitement comprenant successivement, en considérant le sens de progression du flux gazeux, le deuxième lit d'adsorption 9, le deuxième lit de catalyse 10, le troisième lit  
30 d'adsorption 11 et le premier lit de catalyse 12 servant à convertir au moins une partie de

l'oxygène et les hydrocarbures insaturés présents dans le gaz. Le lit 9 est placé en amont du lit de catalyse 12 et/ou des lits 10 et 11 afin de le ou les protéger.

Par ailleurs, les NOx éventuellement présents peuvent être éliminés sur un troisième lit de catalyse.

5 Le gaz ainsi purifié est alors récupéré, soumis à un échange thermique (en 6) avec le gaz pré-purifié comprimé en 5, puis envoyé vers un site 13 d'utilisation, de stockage ou autre.

10 Le premier lit d'adsorption 3,4 est utilisé pour retenir les composés facilement condensables comprenant notamment les composés du mercure, du soufre, du chlore, de l'arsenic, du sélénium ou du germanium.

Le deuxième lit d'adsorption 9 est destiné à adsorber les métaux carbonyles, tels que  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  et  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

15 Le deuxième lit de catalyse 10 est destiné à convertir les composés organo-chlorés, organo-azotés et organo-sulfurés en composés organiques et en composés minéraux polaires.

Le troisième lit d'adsorption 11 est destiné à adsorber au moins les composés minéraux polaires provenant de la réaction du deuxième lit catalytique 10.

20 Le premier lit de catalyse 12 assure l'élimination des traces d'oxygène et d'hydrocarbures insaturés, tel l'éthylène. Les lits 10 et 11 sont placés en amont du lit de catalyse 12 afin de le protéger. Le lit d'adsorption (11) peut être un lit de catalyse – éventuellement le même que le lit 10- qui sera donc volontairement empoisonné dans certains cas pour préserver le lit 12.

Les NOx éventuellement présents sont éliminés sur un 3<sup>e</sup> lit de catalyse.

25 On peut également prévoir, en aval du lit de catalyse 12, un quatrième lit d'adsorption permettant d'adsorber au moins les produits issus du deuxième lit catalytique, voire même un cinquième lit d'adsorption ou un autre traitement, tel un lavage aux amines ou analogue, servant à éliminer les impuretés restantes, qui ont été formées durant les réactions de catalyse ou qui étaient présentes dès le départ dans le flux d'entrée mais qui n'ont pas été arrêtées jusque-là, par exemple méthanol,  $\text{NH}_3$  et les hydrocarbures C3+.

Il est à noter que les lits d'adsorption peuvent être composés de plusieurs adsorbants différents spécifiques de telle ou telle impureté, qui peuvent être mélangés les uns aux autres, ou alors être agencés en couches.

De même, le premier lit de catalyse peut être composé de plusieurs catalyseurs différents, par exemple un catalyseur d'hydrogénation et un catalyseur d'oxydation, ou bien ne comporter qu'un seul catalyseur multi-fonctionnel.

Les catalyseurs utilisés dans chacun des lits catalytiques ont une température de fonctionnement comprise entre 100°C et 200°C environ, une pression de fonctionnement comprise entre 10 et 80 bars environ, et choisis de manière à engendrer un minimum de réactions parasites faisant intervenir H<sub>2</sub> et CO, telles les réactions Fisher-Tropsch et la formation de méthanol.

Les adsorbants en aval du lit de catalyse sont mis en oeuvre selon des cycles TSA (Temperature Swing Adsorption = adsorption à température modulée) avec une température de régénération inférieure ou égale à 250°C et sont choisis, eux aussi, de manière à engendrer minimum de réactions parasites telles les réactions de Fisher-Tropsch, de polymérisation des insaturés et la réaction de Boudouard.

Les adsorbants utilisés dans le cadre de l'invention pour l'adsorption de divers composés gazeux sont par exemple choisis parmi :

- les aluminés de type  $\gamma$  ayant une aire massique comprise entre 180 et 400 m<sup>2</sup>/g,
- les charbons actifs ayant une aire massique comprise entre 700 et 1300 m<sup>2</sup>/g,
- les gels de silice ayant une aire massique comprise entre 350 et 600 m<sup>2</sup>/g, et
- les zéolites ayant un rapport Si/Al inférieur à 12 et une taille de pore supérieure à 4 Å ; les cations dits de compensation pouvant être alcalins ou un alcalino-terreux.

Par ailleurs, les catalyseurs couramment utilisés pour les réactions chimiques en phase gazeuse peuvent être formés :

- d'un métal "actif" déposé sur un support, tel que par exemple alumine  $\alpha$ , silice, cordiérite, perovskite, hydrotalcite, oxyde de zinc, oxyde de titane, oxyde de cérium, oxyde de manganèse ou leur mélange ou composés définis, ou
- d'un métal "actif" précipité seul ou avec un autre composé pour former un mélange ou bien un composé défini. Par composé défini, on entend une substance constituée d'une seule phase et pouvant donc être considérée comme un corps pur au sens physico-

chimique. Le métal "actif" peut être un métal de transition (Pt, Pd, Ru, Rh, Mo, Ni, Fe, Cu, Cr, Co...) ou un lanthanide (Ce, Y, La...).

Les catalyseurs peuvent être additivés d'éléments ou composés ayant un rôle indirect dans le processus catalytique et qui en facilitent le déroulement ou en augmentent la stabilité, la sélectivité ou la productivité.

Un certain nombre de catalyseurs doivent être activés sur site avant utilisation, par exemple, les catalyseurs contenant du cuivre sont livrés sous forme oxydée en CuO, et il faut les réduire in-situ par un chauffage contrôlé dans une atmosphère d'hydrogène dilué dans un gaz neutre, tel que l'azote.

D'autres catalyseurs peuvent être utilisés tels quels, comme les catalyseurs au platine.

De même, certains adsorbants peuvent être utilisés tels quels, par exemple les charbons imprégnés au soufre, alors que d'autres doivent être régénérés avant premier usage, telles les alumines ou les zéolites.

La forme macroscopique du catalyseur joue un rôle important. En effet, la réaction catalytique comprend trois étapes :

- diffusion des réactants jusqu'aux sites catalytiques,
- réaction chimique sur les sites catalytiques,
- contre-diffusion des produits de la réaction,

La vitesse globale de la réaction chimique va dépendre de l'agencement de ces trois mécanismes qui dépendra de la taille et la forme des particules de catalyseur, de leur porosité, de l'état de dispersion des sites catalytiques (en surface ou à coeur).

Par ailleurs, les réactions chimiques pouvant être accompagnées d'adsorption ou de libération de chaleur, il est important d'inclure le transfert de chaleur dans le choix du catalyseur (taille, forme, dispersion des sites actifs en coeur ou en surface), y compris le support (réfractarité, conductibilité thermique).

Des exemples de mise en œuvre de lits de catalyseurs et d'adsorbants que l'on peut utiliser pour purifier un mélange  $H_2/CO$  selon l'invention sont donnés ci-après.

Le premier lit d'adsorption peut être composé en amont d'un charbon actif chargé en iodure de potassium pour éliminer les composés de mercure, arsenic et soufre, suivi d'un second lit composé d'une alumine activée ou d'un charbon actif imprégnés à la soude ou au

carbonate de soude pour éliminer les acides, tels que  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ... Ce genre d'adsorbants peut être obtenu auprès des sociétés CECA (AC 6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ACF2, SA 1861), NORIT (RBHG 3 et RGM3) ou PICA.

5 Ainsi, pour retenir le mercure ( $\text{Hg}$ ), on peut utiliser les charbons actifs imprégnés au soufre référencés RBHG 4 chez Norit, SA 1861 chez CECA, SHG chez PICA.

Pour éliminer les composés  $\text{H}_2\text{S}$ , on peut utiliser le charbon actif au chrome-cuivre référencé RGM 3 chez Norit, le charbon actif au fer de chez CECA ou au cuivre de chez PICA, ou encore l'alumine imprégnée à l'oxyde de plomb de chez Procatalyse référencée MEP 191.

10 Pour éliminer les espèces  $\text{HCl}$  et  $\text{HBr}$ , on peut utiliser le charbon actif contenant 6% en poids  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  référencé Acticarbone AC40 chez CECA, le charbon actif contenant  $\text{KOH}$  référencé Picatox  $\text{KOH}$  chez PICA, ou l'alumine dopée référencée SAS 857 chez Procatalyse.

15 Pour éliminer les composés  $\text{AsH}_3$ , on peut utiliser le charbon actif au chrome-cuivre disponible chez Norit sous la référence RCM 3, ou l'alumine à l'oxyde de plomb disponible chez Procatalyse sous la référence MEP 191, ou le charbon actif au fer commercialisé par CECA.

Pour éliminer  $\text{HCN}$ , on peut utiliser les produits des sociétés Norit (RGM 3, charbon actif avec  $\text{Cu} - \text{Cr}$ ), CECA (charbon actif au fer), PICA (Picatox, charbon actif imprégné  $\text{Cu} - \text{Ag}$ ).

20 Comme deuxième lit d'adsorbant, on peut utiliser une alumine Grade A de la société Procatalyse ou un produit équivalent des sociétés La Roche, ALCOA ou ALCAN.

Comme deuxième lit de catalyse servant à éliminer les chlorures organique, on peut trouver un oxyde de cuivre et de molybdène déposé sur oxyde de zinc, par exemple le catalyseur G1 de la société Süd-Chemie ou le catalyseur Cu 0860T de chez Engelhard.

25 Comme troisième lit d'adsorption, on peut utiliser une alumine imprégnée, telle le produit G-92 C de la société Süd-Chemie, ou le produit Acticarbone AC40 6%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  de la société CECA, ou encore Picatox  $\text{KOH}$  de la société PICA..

Comme premier lit de catalyse, pour éliminer  $\text{O}_2$  et les hydrocarbures insaturés, tel l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ), en les réduisant en  $\text{H}_2\text{O}$  et éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), on utilise un catalyseur à base de cuivre déposé sur un support, tel le produit H5451 de la société Degussa ou T-4492 S de



la société Süd-Chemie, les catalyseurs référencés Cu-0860, Cu-6300 ou Cu-0330 de la société Engelhard, T4492 de la société Süd-Chemie, ou LK-821-2 de la société Haldor-Topsøe.

5 Les NOx éventuellement présents peuvent être éliminés sur un troisième lit de catalyse, par exemple les catalyseurs mentionnés ci-dessus ou le catalyseur Pd 4586 de la société Engelhard.

10 Comme quatrième et cinquième lits d'adsorption, on peut utiliser une alumine activée type grade A de la société Procatalyse ou une alumine équivalente des sociétés La Roche, ALCOA ou ALCAN, puis une zéolite de type 13X de la société UOP, ou 4A, ou 5A de la société UOP. On peut aussi utiliser un lit unique constitué d'une alumine dopée avec un métal alcalin tel que Na<sub>2</sub>, ou un lit unique mixte constitué d'un mélange d'alumine et de zéolite.

15 De façon générale, les différents lits d'adsorption peuvent être contigus, c'est-à-dire des lits juxtaposés, dans le procédé ou être séparés par des étapes de compression ou décompression, réchauffage et/ou refroidissement. Des étapes supplémentaires peuvent aussi être introduites, telles qu'un lavage par absorption.

20 Les volumes d'adsorbants et catalyseurs sont donnés à titre indicatif car ils dépendent de la concentration des impuretés à éliminer ainsi que des propriétés des produits spécifiques. En règle générale, on peut considérer que pour un cas donné, la quantité d'adsorbant à utiliser est à peu près proportionnelle à la quantité de polluant à éliminer, tandis que la quantité de catalyseur est à peu près proportionnelle au temps de contact ou à l'inverse de la vitesse volumétrique horaire (VVH) qui est le volume de gaz à traiter par heure, rapporté au volume de catalyseur. Le volume du gaz peut être rapporté à la pression d'entrée du réacteur (la VVH dépend alors de la pression), ou bien exprimé dans  
25 des conditions définies, à 1 bar et 0°C par exemple (la VVH ne dépend alors pas de la pression) ; il existe une latitude dans le choix des conditions de référence qu'il appartient à chacun de choisir. Le temps de contact et la VVH<sup>-1</sup> ne sont qu'approximativement proportionnels car le temps de contact dépend, en plus de la pression, de la température le long de la colonne, de la variation du nombre de moles au cours de la réaction et des pertes  
30 de charge. Cependant, pour des conditions réactionnelles données, les deux paramètres peuvent être utilisés au choix.

Un autre paramètre à prendre en compte est la teneur des impuretés à éliminer en sortie des effluents gazeux. Globalement, plus la teneur souhaitée est faible, plus la quantité d'adsorbant ou de catalyseur est importante.

5 Certaines étapes peuvent être effectuées à des pressions ou températures spécifiques. Ainsi, l'adsorption est menée de préférence en dessous de 80°C, tandis que les réactions catalytiques ont lieu au dessus de 100°C mais en dessous de 200°C pour éviter ou minimiser les réactions parasites de type Fisher-Tropsch ou similaire.

10 En outre, les différents lits pourront être placés dans plusieurs récipients ou réacteurs de traitement, pour que le gaz passant de l'un à l'autre soit réchauffé ou refroidi, comprimé ou détendu, suivant les conditions optimales de fonctionnement des opérations d'adsorption ou de catalyse.

15 En ce qui concerne l'adsorption, dans certains cas, l'adsorbant fonctionne de manière cyclique, suivant le principe du TSA, par exemple pour l'élimination de l'eau sur alumine ou du CO<sub>2</sub> sur zéolite) et dans d'autres cas, l'adsorbant est à 'charge perdue', c'est-à-dire qu'il est remplacé par un adsorbant frais lorsqu'il arrive à saturation.

20 Certains lits peuvent être constitués d'un même composé, soit pour effectuer deux opérations catalytiques, comme par exemple hydrogéner à la fois l'oxygène et l'éthylène sur catalyseur au palladium, soit pour effectuer deux opérations d'adsorption comme par exemple adsorber CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O sur un composite alumine/zéolite de type 13X, soit pour effectuer une opération d'adsorption et de catalyse, par exemple la décomposition des organo-chlorés et l'adsorption du HCl résultant, par exemple sur le produit Engelhard référencé 0860T.

25 La Figure 2 représente un schéma simplifié du procédé de la Figure 1 d'un mode de réalisation industriel selon lequel le flux de gaz à traiter contenant de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et au moins une impureté choisie parmi l'oxygène et les hydrocarbures insaturés, est mis en contact avec uniquement un premier lit de catalyse 12 comprenant un catalyseur au cuivre pour convertir, à une température comprise entre 100°C et 200°C et à une pression d'au moins 10 bars, l'oxygène et le ou les hydrocarbures insaturés présent dans le flux de gaz en un ou plusieurs produits de catalyse. Les références  
30 données sur la Figure 2 désignent les mêmes éléments que ceux de la Figure 1.

Les exemples ci-après visent à illustrer la présente invention en proposant plusieurs dispositions possibles de lits de catalyseurs et d'adsorbants pouvant être mises en œuvre au plan industriel pour traiter un mélange de gaz de type  $H_2/CO$  à purifier contenant des impuretés à éliminer.

5 Dans tous ces exemples, le gaz de départ contient environ 80% en volume de  $H_2$  et de  $CO$ , le reste étant constitué par du méthane et les impuretés devant être éliminées.

De plus, les configurations données ci-après sont considérées dans le sens de circulation du gaz dans le ou les réservoirs contenant les différents lits ou produits, c'est-à-dire que le premier adsorbant ou catalyseur est celui situé le plus en amont (côté alimentation en gaz à purifier) et le  $n^{ième}$  adsorbant ou catalyseur est celui situé le plus en aval (côté production de gaz purifié).

En outre, dans ces exemples les conditions de pression, débit et température dans les différents lits sont les suivantes :

- pour le réacteur 2 : 30 000  $Nm^3/h$ , 20 barg, 35°C.

15 -pour le réacteur 8 : 30 000  $Nm^3/h$ , 47 barg, 120 à 180°C.

où : 1  $Nm^3$  = 1  $m^3$  considéré à 0°C et 1 atm, et 1 barg =  $10^5$  Pa.

#### Exemple 1 : Mélange gazeux $H_2/CO$ avec impuretés variées

20 Dans cet exemple, le gaz à purifier contient, outre les composés  $H_2$  et  $CO$  devant être récupérés, les impuretés suivantes à éliminer, à savoir arsenic, composés du mercure, métaux carbonyles, hétéro-atomes organiques, oxygène, hydrocarbures insaturés, eau, méthanol et  $CO_2$ .

25 Ce gaz peut être purifié par procédé TSA en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans le Tableau 1 suivant.

Tableau 1

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	PICATOX CU/AG	5 m <sup>3</sup>	Eliminer notamment les composés de l'arsenic
	PICATOX SHG	10 m <sup>3</sup>	Eliminer les composés du mercure
Deuxième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m <sup>3</sup>	Eliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m <sup>3</sup>	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Troisième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m <sup>3</sup>	Retenir l'eau, le méthanol, NH <sub>3</sub> et les hydrocarbures en C3 et +
Quatrième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m <sup>3</sup>	Retenir le CO <sub>2</sub>

5      Exemple 2 : Mélange gazeux H<sub>2</sub>/CO de l'exemple 1 contenant en plus un composé soufré (COS)

Dans cet exemple 2, la composition du gaz à purifier est globalement identique à celle du gaz de l'exemple 1 mais comprend en plus un produit soufré (COS).

10      Ce gaz peut être purifié en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans le Tableau 2 suivant.

Tableau 2

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	lit PICATOX SHG	10 m <sup>3</sup>	Éliminer les composés du mercure
	PICATOX CU/AG	5 m <sup>3</sup>	Éliminer notamment les composés de l'arsenic
Deuxième d'adsorption	lit Charbon actif non imprégné	0.8 m <sup>3</sup>	Arrêter le COS
Troisième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m <sup>3</sup>	Éliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m <sup>3</sup>	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Quatrième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m <sup>3</sup>	Retenir l'eau, le méthanol, NH <sub>3</sub> et les hydrocarbures en C3 et +
Cinquième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m <sup>3</sup>	Retenir le CO <sub>2</sub>

Dans ce cas, la présence supplémentaire de COS, oblige à inverser l'ordre des couches du premier lit d'adsorption par rapport à l'exemple 1 et surtout à rajouter un lit de charbon actif non imprégné pour éliminer spécifiquement ces composés soufrés.

Exemple 3 : Mélange gazeux H<sub>2</sub>/CO de l'exemple 1 contenant en plus des oxydes d'azote

Dans cet exemple 3, la composition du gaz à purifier est globalement identique à celle du gaz de l'exemple 1 mais comprend en plus des oxydes d'azote (NOx).

Ce gaz peut être purifié en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans le Tableau 3 suivant.

Tableau 3

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	PICATOX CU/AG	5 m <sup>3</sup>	Eliminer notamment les composés de l'arsenic
	PICATOX SHG	10 m <sup>3</sup>	Eliminer les composés du mercure
Deuxième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m <sup>3</sup>	Eliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m <sup>3</sup>	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Deuxième lit de catalyse	Catalyseur Engelhard au palladium	3 m <sup>3</sup>	Hydrogéner les oxydes d'azote
Troisième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m <sup>3</sup>	Retenir l'eau, le méthanol, NH <sub>3</sub> et les hydrocarbures en C3 et +
Quatrième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m <sup>3</sup>	Retenir le CO <sub>2</sub>

5 Dans ce cas, la présence supplémentaire de NO<sub>x</sub>, oblige à rajouter un second lit de catalyse pour éliminer spécifiquement ces composés NO<sub>x</sub>.

Exemple 4 : Mélange gazeux H<sub>2</sub>/CO de l'exemple 1 contenant en plus un composé soufré (COS) et des oxydes d'azote

Dans cet exemple 4, la composition du gaz à purifier est globalement identique à celle du gaz de l'exemple 1 mais comprend en plus un composé soufré (COS) comme dans l'exemple 2 et des oxydes d'azote (NOx) comme dans l'exemple 3.

5 Ce gaz peut être purifié en mettant en œuvre la succession de lits d'adsorption et de catalyse donnée dans les Tableaux 4 ou 5 suivants.

Tableau 4

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	lit PICATOX SHG	10 m <sup>3</sup>	Eliminer les composés du mercure
	PICATOX CU/AG	5 m <sup>3</sup>	Eliminer notamment les composés de l'arsenic
Deuxième d'adsorption	lit Charbon actif non imprégné	0.8 m <sup>3</sup>	Arrêter le COS
Troisième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	0.8 m <sup>3</sup>	Eliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Engelhard copper catalyst (Cu0860T)	12 m <sup>3</sup>	a) Décomposer les hétéro-atomes (Cl, N, S) organiques en captant les composés inorganiques produits b) Hydrogéner l'oxygène et les hydrocarbures insaturés
Deuxième lit de catalyse	Catalyseur Engelhard au palladium	3 m <sup>3</sup>	Hydrogéner les oxydes d'azote
Quatrième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m <sup>3</sup>	Retenir l'eau, le méthanol, NH <sub>3</sub> et les hydrocarbures en C3 et +
Cinquième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m <sup>3</sup>	Retenir le CO <sub>2</sub>

Dans ce cas, la présence supplémentaire de COS, oblige à inverser l'ordre des couches du premier lit d'adsorption par rapport à l'exemple 1 et à rajouter un lit de charbon

actif non imprégné, comme dans l'exemple 2, alors que la présence de NOx oblige à rajouter un lit de catalyseur supplémentaire, comme dans l'exemple 3.

Toutefois, si l'on souhaite utiliser davantage de catalyseurs, on aura alors recours par exemple à la configuration donnée dans le Tableau 5 suivant.

5

Tableau 5

Lits	Adsorbant ou catalyseur	Quantité	Rôle
Premier d'adsorption (2 couches)	PICATOX SHG	10 m <sup>3</sup>	Éliminer les composés du mercure
	PICATOX CU/AG	5 m <sup>3</sup>	Éliminer notamment les composés de l'arsenic
Deuxième d'adsorption	lit Charbon actif non imprégné	0.8 m <sup>3</sup>	Arrêter le COS
Troisième d'adsorption	lit Alumine de Procatalyse grade A	1.8 m <sup>3</sup>	Éliminer les métaux carbonyles de Fe et Ni
Premier lit de catalyse	Süd-Chemie catalyseur G1	6 m <sup>3</sup>	Convertir les organo-chlorés en chlore inorganique
Quatrième d'adsorption	lit Süd-Chemie adsorbant G-92 C	4 m <sup>3</sup>	Adsorber HCl
Deuxième lit de catalyse	Süd-Chemie G-133	6 m <sup>3</sup>	Hydrogéner O <sub>2</sub> et C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
Troisième lit de catalyse	Catalyseur Engelhard au palladium	3 m <sup>3</sup>	Hydrogéner les oxydes d'azote
Cinquième d'adsorption	lit Alumina de Procatalyse grade A	0.6 m <sup>3</sup>	Retenir l'eau, le méthanol, NH <sub>3</sub> et les hydrocarbures en C3 et +
Sixième d'adsorption	lit Zéolithe UOP Baylith WE G312	9.5 m <sup>3</sup>	Retenir le CO <sub>2</sub>



### Revendications

1. Procédé de purification d'un flux de gaz contenant au moins de l'hydrogène (H<sub>2</sub>),  
5 du monoxyde de carbone (CO) et au moins une impureté choisie parmi l'oxygène (O<sub>2</sub>) et les hydrocarbures insaturés, dans lequel :

(a) on met en contact le flux gazeux avec un premier lit de catalyse (12) comprenant  
au moins un catalyseur contenant du cuivre pour convertir, à une température comprise  
entre 100°C et 200°C et à une pression d'au moins 10 bars, au moins une partie de  
10 l'oxygène et/ou au moins un hydrocarbure insaturé présent dans le flux de gaz en un ou  
plusieurs produits de catalyse.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la température est  
comprise entre 120°C et 180°C et/ou la pression comprise entre 10 et 80 bars, de  
15 préférence de l'ordre de 20 à 50 bars.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la vitesse  
volume horaire est comprise entre 1000 et 10 000 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>, de préférence entre 1000 et  
6000 Nm<sup>3</sup>/h/m<sup>3</sup>.

20 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le flux gazeux  
contient, en outre, un ou plusieurs composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-  
chloré, et en ce que :

(b) on met en contact le flux gazeux avec un deuxième lit de catalyse (10) pour  
25 convertir au moins une partie des composés organo-soufrés, organo-azotés et/ou organo-  
chlorés en composés organiques et en composés minéraux polaires, et

(c) on met en contact le flux gazeux avec un troisième lit d'adsorption (11) pour  
adsorber au moins une partie des composés minéraux produits à l'étape (b).

30 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le flux gazeux  
contient, en outre, des impuretés HCN et/ou au moins un composé d'un élément choisi dans

le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium, et en ce que :

5 (d) on met en contact ledit flux gazeux avec un premier lit d'adsorption (3, 4) pour adsorber au moins une partie des impuretés HCN et/ou au moins un composé d'au moins un élément choisi dans le groupe formé par le mercure, le soufre, le chlore, l'arsenic, le sélénium, le brome et le germanium.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le flux gazeux contient, en outre, au moins un métal carbonyle, et en ce que :

10 (e) on met en contact ledit flux gazeux avec un deuxième lit d'adsorption (9) pour adsorber au moins un métal carbonyle.

7. Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le flux gazeux contient, en outre, au moins un oxyde d'azote (NO<sub>x</sub>), et en ce que :

15 (f) on met en contact ledit flux gazeux avec un troisième lit de catalyse pour convertir au moins un oxyde d'azote présent dans le flux de gaz.

8. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 7, caractérisé en ce que les étapes (a) et (f) sont distinctes ou confondues.

20

9. Procédé selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce qu'à l'étape (a), on convertit au moins une partie de l'oxygène et/ou au moins un hydrocarbure insaturé en produits de catalyse choisis parmi la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) , le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et/ou les alcanes.

25

10. Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé que le flux gazeux à séparer contient de 10 % en volume à 90 % en vol. de H<sub>2</sub>, de 10 % en volume à 90 % en vol. de CO et éventuellement du méthane.

30

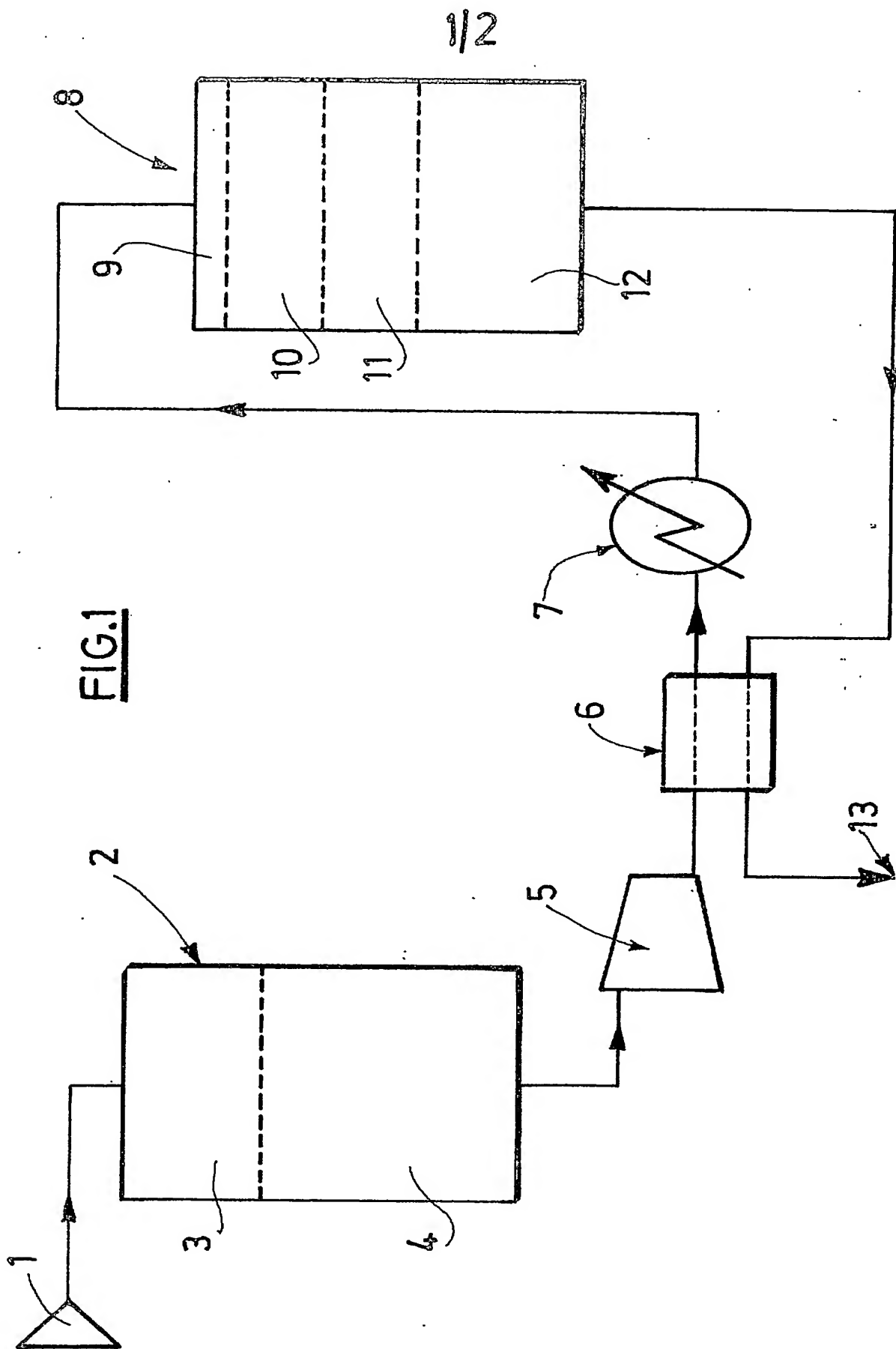
11. Procédé selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisé que le flux gazeux issu de l'une ou l'autre des étapes (a) ou (f) est mis en contact avec un quatrième lit

d'adsorption pour éliminer  $\text{H}_2\text{O}$  et/ou  $\text{CO}_2$  et/ou éventuellement  $\text{CH}_3\text{OH}$  et/ou des hydrocarbures formés lors des passages sur les lits de catalyse, et/ou subir une étape de lavage pour éliminer le  $\text{CO}_2$  et/ou le méthanol qui s'y trouve, en particulier un lavage aux amines.

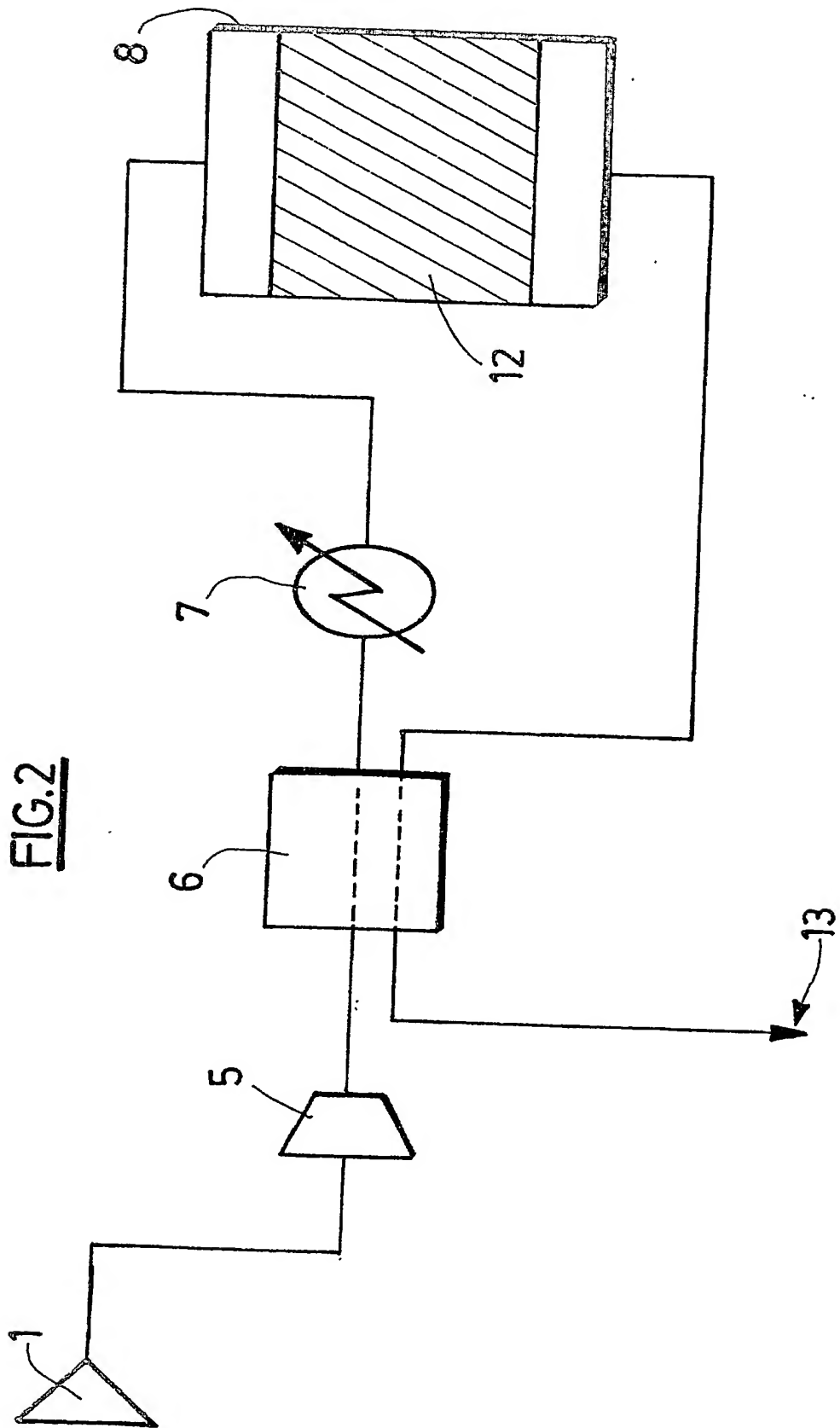
5

12. Procédé selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisé que le flux gazeux est soumis à au moins une étape de compression (5) en amont de l'étape (a) et dans laquelle la ou partie de la chaleur générée par la compression du flux est utilisée pour atteindre la température souhaitée.

10



1/2



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11 235\*02

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1. / 2. .

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		S.6095 OP/MM	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03 0705	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PURIFICATION D'UN MELANGE H2/CO PAR CATALYSE DES IMPURETES			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> L'Air Liquide, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude 75 quai d'Orsay 75321 Paris Cedex 07			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		HAIK-BERAUD	
<b>Prénoms</b>		Natacha	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	44 avenue Charles V	
	<b>Code postal et ville</b>	94130	NOGENT S/MARNE
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		MOREAU	
<b>Prénoms</b>		Serge	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	22 rue du Général Exelmans	
	<b>Code postal et ville</b>	78140	VELIZY VILLACOUBLAY
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		JANTET	
<b>Prénoms</b>		François	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	36 rue Catherine de Lize	
	<b>Code postal et ville</b>	80000	AMIENS
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) 11 juin 2003 PITTIS Olivier			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2. / 2.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S.6095 OP/MM	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0307007	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PURIFICATION D'UN MELANGE H <sub>2</sub> /CO PAR CATALYSE DES IMPURETES			
LE(S) DEMANDEUR(S) : L'Air Liquide, Société Anonyme à Directoire et Conseil de Surveillance pour l'Etude et l'Exploitation des Procédés Georges Claude 75 quai d'Orsay 75321 Paris Cedex 07			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		MOULIN	
Prénoms		Audrey	
Adresse	Rue	32 avenue du Petit Parc	
	Code postal et ville	94300	VINCENNES
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		FREYSZ	
Prénoms		Jean	
Adresse	Rue	3 rue Oberlé	
	Code postal et ville	67600	SELESTAT
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) 11 juin 2003 PITTIS Olivier			

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**